

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

HATTORI et al  
January 14, 2004  
BSKB, LLP  
703-205-8000  
2927-0166P  
2 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月17日  
Date of Application:

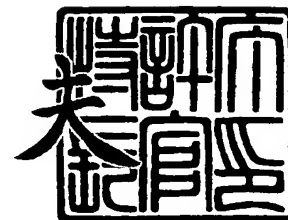
出願番号 特願2003-038168  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-038168]

出願人 住友ゴム工業株式会社  
Applicant(s): 三光化学工業株式会社

2003年12月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3100526

【書類名】 特許願

【整理番号】 14231

【提出日】 平成15年 2月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 15/16  
G03G 13/02

【発明の名称】 導電性ポリマー組成物、導電性ポリマー組成物の製造方法、導電性ローラ、導電性ベルト、及びゴム製品

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 服部 高幸

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 上坂 憲市

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 大久保 博正

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府泉北郡忠岡町忠岡北3丁目10番6号 三光化学工業株式会社内

【氏名】 藤花 典正

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府泉北郡忠岡町忠岡北3丁目10番6号 三光化学工業株式会社内

【氏名】 立上 義治

## 【特許出願人】

【識別番号】 000183233

【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 398033921

【氏名又は名称】 三光化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100072660

【弁理士】

【氏名又は名称】 大和田 和美

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045034

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9814053

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

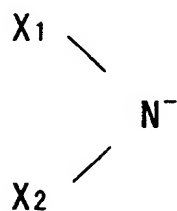
【発明の名称】 導電性ポリマー組成物、導電性ポリマー組成物の製造方法、導電性ローラ、導電性ベルト、及びゴム製品

【特許請求の範囲】

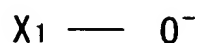
【請求項 1】 シアン基を有するポリマーを主成分とし、下記の化学式 1，化学式 2，化学式 3 から選択される少なくとも 1 種の陰イオンを備えた塩を含有し、

上記陰イオンを備えた塩は、架橋によって固定化されず分子量が 1 万以下である低分子量ポリエーテル含有化合物や低分子量極性化合物からなる群から選択される媒体を介さずに配合され、上記陰イオンを備えた塩の含量は、全ポリマー成分 100 重量部に対し、0.01 重量部以上 20 重量部以下であることを特徴とする導電性ポリマー組成物。

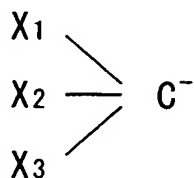
【化 1】



【化 2】



## 【化 3】



(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ は、C、 $-F$ 、 $-SO_2-$ を含む、炭素数が1～8の官能基)

【請求項2】 上記シアン基を有するポリマーが、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムの水素化物、カルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンイソプレン共重合体ゴム(NBIR)、液状ニトリルゴム、及びこれらのラテックスからなる群から選ばれる一種以上であり、

上記陰イオンを備えた塩は、ビス(フルオロアルキルスルホニル)イミドイオン、フルオロアルキルスルホン酸イオン、トリス(フルオロアルキルスルホニル)メチドイオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の陰イオンを備えた塩である請求項1に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項3】 上記シアン基を有するポリマーは、アクリロニトリル含有量の中心値が24重量%以下の低ニトリルタイプである請求項2に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項4】 上記シアン基を有するポリマーは、全ポリマー成分の20重量%以上である請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項5】 上記陰イオンを備えた塩は、上記シアン基を有するポリマーとのマスターバッチとして配合されている請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項6】 上記マスターバッチ中の、上記陰イオンを備えた塩の含量は1重量%以上40重量%以下である請求項5に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項7】 上記陰イオンを備えた塩の含量が、請求項6に記載の上記規

定割合のマスターバッチを作製し、

上記マスターバッチを用いて、上記陰イオンを備えた塩の含量が、全ポリマー成分の重量に対して請求項 1 に記載の上記規定割合となる導電性ポリマー組成物を製造することを特徴とする導電性ポリマー組成物の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の導電性ポリマー組成物を用いて成形されてなることを特徴とする導電性ローラ。

【請求項 9】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の導電性ポリマー組成物を用いて成形されてなることを特徴とする導電性ベルト。

【請求項 10】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の導電性ポリマー組成物を用いて成形され、靴底、接着剤、燃料ホース・耐油ホース等のホース、オイルシール、パッキング、ガスケット、ダイヤフラム、繊維加工用・紡績用ロール、手袋、印刷用ロール・印刷用ブランケット等として用いられることを特徴とするゴム製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性ポリマー組成物、導電性ポリマー組成物の製造方法、導電性ローラ、導電性ベルト、及びゴム製品に関し、詳しくは、シアン基を有するポリマーを含んだポリマー組成物において、他の物性を損なうことなく、また、ブリードやブルーム、移行汚染等の問題も生じることなく、イオン導電にて広範囲に電気抵抗値の制御を実現するものである。特に、標準条件下及び低温低湿条件下の両条件下において体積抵抗率を低くし、より優れた帯電防止効果を備えたポリマー組成物及びそれを用いた各種ゴム製品を得ると共に、特に、電気抵抗の環境依存性が小さい導電性ローラ及び導電性ベルトを得るものである。

【0002】

【従来の技術】

コピー機、プリンター等のOA機器の電子写真機構等に用いられる帯電ローラ、現像ローラ、トナー供給ローラ、転写ローラ、転写ベルト等においては、適度の安定した電気抵抗値を持たせる必要がある。従来、この種の導電性ローラや導

電性ベルトに導電性を付与する方法として、ポリマー中に金属酸化物の粉末やカーボンプラック等の導電性充填剤を配合した電子導電性ポリマー組成物を用いる方法と、ウレタンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、エピクロルヒドリンゴム等のイオン導電性ポリマー組成物を用いる方法とがある。

#### 【0003】

上記導電性充填剤を配合した電子導電性ポリマー組成物を用いた場合、特に要求される半導電の領域では、添加量のわずかな変化により電気抵抗値が急激に変化するため、その制御が非常に困難になる。また、ポリマー組成物中では、導電性充填剤が均一に分散し難いことから、ローラの周方向や長手方向、ベルトの面内で電気抵抗値がばらつきを持つという問題もある。さらには、得られる導電性ローラや導電性ベルトの電気抵抗値は印加電圧に依存し、一定の抵抗値を示さず、特に、カーボンプラックを用いた場合に顕著となる。この現象は、帯電・現像・転写・定着といった画像形成過程において機械的な制御を難しくし、コスト高をもたらす場合がある。

#### 【0004】

以上の観点から、デジタル化、カラー化等、高画質化技術の発展がめざましい昨今、複写機やプリンター等においては、電子導電性ポリマー組成物でなく、イオン導電性ポリマー組成物の方が特に好んで用いられる傾向にある。

#### 【0005】

また、上記の複写機・プリンタ等の導電性ローラ、導電性ベルト用途や、その他の用途、例えば、燃料ホース、或いは、耐油ホース等に通常用いられるエピクロルヒドリンゴムは、塩素を含むため、近年、ダイオキシン等の発生の可能性をなくすという環境上の理由から、非塩素系の材料であって、かつ帯電防止を施して静電気による事故を防ぐという観点から同等抵抗値の材料で代替えすることが望まれている。

#### 【0006】

しかし、非塩素系の材料としてシアン基を有するポリマーを用い、エピクロルヒドリンゴムをシアン基を有するポリマーに置き換えようとする、電気抵抗値が上昇し、そのままでは使えない場合が生じるという問題がある。

## 【0007】

即ち、一般に、シアン基を有するポリマー、中でも、主にアクリロニトリルブタジエンゴム類は、シアン基（ $-CN$ ）により、イオンをある程度安定化させることが出来ることから、 $10^{9.5} \sim 10^{11} [\Omega \cdot cm]$ 程度の体積抵抗率を持つが、アクリロニトリルブタジエンゴムのみで、十分に電気抵抗値を低減するのは一般には難しい。

## 【0008】

しかし、近年、高速回転し、他の部材との接触・非接触を繰り返すような過酷条件下で使用する様なローラやベルト等において、静電気防止等の観点から、更なる電気抵抗値の低減を求められる場合がある。特に、複写機・プリンタ等の導電性ローラ、導電性ベルトでは、カラー化・省電力化の観点から電気抵抗値（特に体積抵抗率）を更に下げることが求められるとともに、低圧縮永久歪み性や電気抵抗値の均一性・低環境依存性が求められている。

## 【0009】

また、燃料ホース・耐油ホース等のガス・燃料・有機溶剤等を用いる分野、靴底等のその他の工業製品においても、帯電による発火等の観点において、より安全性を求めることから、NBR自体が持つ抵抗値よりも、更に抵抗値を下げ、静電気の問題等を改良しようという流れがある。その他、電化製品、コンピュータ等への障害が懸念されるようなゴム製品は、製品内に電荷が蓄積しないように帯電防止性能を施す、即ち、電気抵抗値を低減することが重要となる。

## 【0010】

そこで、シアン基を有するポリマーの電気抵抗値を低下させるために、界面活性剤、ポリエーテルを含む低分子量イオン導電性付与剤、イオン導電性可塑剤等のイオン導電付与剤等を用いることが提案されている。

## 【0011】

例えば、特開平9-132677号のゴム組成物では、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、あるいは水素化ニトリルゴム（HNBR）等に、過塩素酸の第四級アンモニウム塩あるいは／及びポリアルキレングリコールの脂肪族モノカルボン酸ジエステルを配合してなるゴム組成物により、ゴム組成物に導電性



を付与し帯電防止性を確保すること及び電気抵抗値の制御を容易にすることが提案されている。

【0012】

また、特開平10-182988号では、NBRに、過塩素酸リチウムや過塩素酸バリウム等と、ポリエーテル構造を有する特定の低分子量化合物とを配合して電気抵抗値を下げることが試みられ、帯電防止性重合体組成物が提案されている。特開平8-34929号では、NBRラテックス/SBRラテックスのブレンドの架橋体を、各種金属塩をプロピレンカーボネート/2-メチルテトラヒドロフラン混合溶媒等の低分子媒体に溶解して得た電解液に浸漬する方法によって得られた高分子固体電解質が提案されている。

【0013】

さらに、特開2001-214050号及び特開2001-217009号には、エチレンオキサイドの重合比率が85%以上の共重合体にリチウムイミド塩等のリチウムイオン系の塩を添加した導電性高分子組成物からなる架橋高分子固体電解質壁体が開示されている。

【0014】

【特許文献1】

特開平9-132677号公報

【0015】

【特許文献2】

特開平10-182988号公報

【0016】

【特許文献3】

特開平8-34929号公報

【0017】

【特許文献4】

特開2001-214050号公報

【0018】

【特許文献5】

特開 2001-217009 号公報

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特開平 9-132677 号のゴム組成物では、過塩素酸の第四級アンモニウム塩を用いた場合、圧縮永久ひずみの低減が十分ではない。すなわち、塩素を含んだ第四級アンモニウム塩はその塩素の部分が副反応を起こす等の理由でゴム組成物の圧縮永久ひずみを著しく悪化させてしまう。よってこのゴム組成物から作製される導電性ローラ或は導電性ベルトは耐久性、寸法安定性において問題が生じ易い。また塩素を含んでいるため、完全な非塩素系とはいえず、ダイオキシン等の発生の可能性が残ってしまう。さらに、過塩素酸の第四級アンモニウム塩では 20 重量部、ポリアルキレングリコールの脂肪族モノカルボンジエステルでは 60 重量部とかなり大量に添加しないと十分な抵抗値の低下が見られていないことから、コスト上昇や硬度変化、さらには移行汚染やブリードの問題より、実際に実用することは不可能であると考えられる。

【0020】

また、上記特開平 10-182988 号の帯電防止性重合体組成物は、ある程度の低電気抵抗を実現しているものの、電気抵抗の環境依存性が大きい上に、過塩素酸の金属塩を用いているため、上記と同様圧縮永久ひずみが悪化するという問題がある。また、低分子量化合物を媒体として用いており、かつこの化合物がポリマー中に固定化されていないため、ブリードや移行汚染を起こしてしまう。さらに、特開平 8-34929 号は、ある程度電気抵抗を低減できるものの、塩の分散に低分子量の溶媒を用いているため、他の物性に影響を及ぼし、硬度や強度等が低下するという問題がある。また、ブリードや移行汚染を起こしてしまうという問題もある。

【0021】

さらに、上記の特開 2001-214050 号及び特開 2001-217009 号に開示の導電性高分子組成物は、電池の壁体に用いるものであり、エチレンオキサイドの重合比率が 85% 以上と高いため、耐水性が悪く、電池の様な密閉系でしか使用できず、常温常湿の開放系にて使用される導電性ローラやベルト、

その他一般工業製品等の用途に使用することはできないという問題がある。また、塩素系あるいは臭素系ゴム成分を用いると、使用後の焼却処理等により、有毒な塩化水素ガスや、ダイオキシン等を発生する恐れもあり、昨今の環境問題への意識への高まりより、その廃棄時の取り扱いに難点がある。

#### 【0022】

さらには、界面活性剤や従来公知の第四級アンモニウム塩を用いた場合、ブリードやブルーム等の恐れがある。また、後述の比較例4に示すように、過塩素酸の第四級アンモニウム塩を添加すると、比較のごく少量で容易に低抵抗値を得ることが出来るが、それ以上添加しても、抵抗値を低下させることが出来ない場合がある。また、過塩素酸イオンは塩素を含んでいるため、完全な非塩素系とはいえず、ダイオキシン等の発生の可能性はわずかながら残ってしまう。

#### 【0023】

一方、ポリマー中に金属酸化物の粉末やカーボンブラック等の導電性充填剤を配合する方法では、カーボンブラックの場合は、黒色が好ましくない製品には適用できない。さらに、金属酸化物等を用いた場合、かなり大量に充填する必要があることから、硬度が上昇したり、伸びが減少したりといった物性低下と加工性の悪化、場合によってはコスト高をもたらすこととなる。

#### 【0024】

本発明は、上記した問題に鑑みてなされたもので、シアン基を有するポリマーを含んだポリマー組成物において、他の物性を損なうことなく、また、ブリードやブルーム、移行汚染等の問題も生じることなく、イオン導電にて広範囲に電気抵抗値を制御し、優れた各種工業製品を提供すること、特に、標準条件下及び静電気の発生しやすい低温低湿条件下の両条件下において体積抵抗率を低くし、電気抵抗の環境依存性が小さい導電性ローラ及び導電性ベルトあるいは低温低湿条件下でも十分に帯電防止機能を発揮する各種工業製品を提供することを課題としている。

#### 【0025】

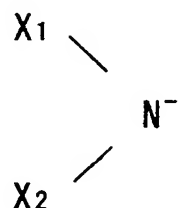
##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、シアン基を有するポリマーを主成分とし

、下記の化学式 1，化学式 2，化学式 3 から選択される少なくとも 1 種の陰イオンを備えた塩を含有し、

上記陰イオンを備えた塩は、架橋によって固定化されず分子量が 1 万以下である低分子量ポリエーテル含有化合物や低分子量極性化合物からなる群から選択される媒体を介さずに配合され、上記陰イオンを備えた塩の含量は、全ポリマー成分 100 重量部に対し、0.01 重量部以上 20 重量部以下であることを特徴とする導電性ポリマー組成物を提供している。

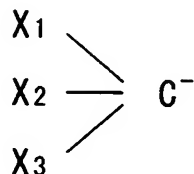
【化 1】



【化 2】



【化 3】



(式中、 $X_1$ ， $X_2$ ， $X_3$  は、C，-F，-SO<sub>2</sub>- を含む、炭素数が 1～8 の官能基)

【0026】

上記のように、本発明の導電性ポリマー組成物は、イオン導電性を有し、圧縮

永久歪みや硬度が低く機械的物性に優れたシアン基を有するポリマーを含有し、かつ、シアン基を有するポリマーとの親和性に優れる上記化学式 1、化学式 2、化学式 3（化 1、化 2、化 3）から選択される少なくとも 1 種の陰イオンを備えた塩を、架橋によって固定化されず分子量が 1 万以下である低分子量ポリエーテル含有化合物や低分子量極性化合物からなる群から選択される媒体を介さずに上記規定量にて含有している。この陰イオンを備えた塩は、少量の添加で非常に大きく抵抗値を下げる事が出来ると共に、その場合の各種物性値の低下も少ない。このため、物性の低下をあまり伴わずに、従来のアクリロニトリルブタジエンゴム等を用いた組成物では実現できなかった低い体積抵抗率を実現し、 $10^7 \sim 10^{10} [\Omega \cdot \text{cm}]$  程度の非常に広い範囲で、任意に体積抵抗率を変更することが出来る。

#### 【0027】

上記陰イオンを備えた塩は、 $-F$ あるいは $-SO_2-$ による強い電子吸引効果によって電荷が非局在化するため、陰イオンが安定なためポリマー組成物中で高い解離度を示し、高いイオン導電性を実現できる。このように、上記陰イオンを備えた塩を配合することで効率良く低電気抵抗を実現することが可能になるため、シアン基を有するポリマーに対する配合を適宜調整することで、他の物性を低下させることなく、低い体積抵抗率を実現することができる。なお、上記化学式 1、化学式 2、化学式 3 中の  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  の炭素数は 1～8 であるが、より高い解離度を得る観点から 1～4 であることが好ましく、1～2 であることがさらに好ましい。

#### 【0028】

また、上記陰イオンを備えた塩は、架橋によって固定化されず分子量が 1 万以下である低分子量ポリエーテル含有化合物や低分子量極性化合物からなる群から選択される媒体を介さずに配合されている。

これにより、ブリードや移行汚染あるいは機械的物性の低下を引き起こすことなく低電気抵抗を実現することができる。架橋によって固定化されず分子量が 1 万以下であるポリエーテル含有化合物や低分子量極性化合物等の媒体を介した場合には、このような媒体が長時間の経過により表面に移行してしみだしたりする

ことにより、ブリードや移行汚染を生じる。また、このような媒体の添加により引張強度やモジュラス等の物性が低下するという問題が生じる。

具体的には、上記低分子量ポリエーテル含有化合物としては、低分子量（一般に分子量が数百から数千まで）のポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール、ポリエーテルポリオール等が挙げられ、低分子量極性化合物としては、同じく低分子量のポリエステルポリオール、アジピン酸エステル、フタル酸エステル、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

#### 【0029】

全ポリマー成分100重量部に対し、上記陰イオンを備えた塩を0.01重量部以上20重量部以下の割合で配合しているのは、0.01重量部より小さいと導電性向上の効果がほとんど見られないためであり、20重量部より大きいと得られる導電性向上の効果に比べてコストが増加するデメリットの方が大きくなるためである。

なお、好ましくは0.2重量部以上10重量部以下、さらに好ましくは0.4重量部以上6重量部以下である。なお、全ポリマー成分とは、上記シアン基を有するポリマー及びその他のポリマー成分の合計である。

#### 【0030】

これにより、実用に適したゴム製品、例えば、靴底、接着剤、燃料ホース・耐油ホース等のホース、オイルシール、パッキング、ガスケット、ダイヤフラム、繊維加工用・紡績用ロール、手袋、印刷用ロール・印刷用ブランケット等を提供することができる。また、特に、電気抵抗値が低く、かつ、良好な機械的物性を有する導電性ローラ及び導電性ベルトを提供することができる。

#### 【0031】

上記陰イオンを備えた塩としては、特に、ビス（フルオロアルキルスルホニル）イミドイオン、フルオロアルキルスルホン酸のイオン、トリス（フルオロアルキルスルホニル）メチドイオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の陰イオンを備えた塩を含んでいることが好ましい。

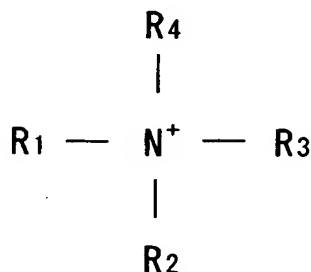
#### 【0032】

また、上記陰イオンを備えた塩を構成する陽イオンについて、リチウムイオン

が好ましいが、この他、アルカリ金属、2A族元素、遷移金属、両性金属のいずれかの陽イオンでも良い。その他、金属の陽イオン以外にも、下記の化学式4、化学式5（化4、化5）で示されるような陽イオンを備えた塩とすることもできる。式中、 $R_1 \sim R_6$ は、各々炭素数1～20のアルキル基またはその誘導体であり、 $R_1 \sim R_4$ 、及び、 $R_5$ と $R_6$ は同じもののでも別々のもののでも良い。これらの中でも、 $R_1 \sim R_4$ の内の3つがメチル基、その他の1つが炭素数7～20のアルキル基またはその誘導体からなる、トリメチルタイプの第4級アンモニウム陽イオンからなる塩は、電子供与性の強い3つのメチル基により窒素原子上の正電荷を安定化でき、他のアルキル基またはその誘導体によりポリマーとの相容性を向上できることから特に好ましい。また、化学式5の形式の陽イオンにおいては、 $R_5$ あるいは $R_6$ は電子供与性を有する方が、同じく窒素原子上の正電荷を安定化しやすいことからメチル基あるいはエチル基であることが好ましい。このように窒素原子上の正電荷を安定化させることにより、陽イオンとしての安定度を高め、より解離度が高く、よって導電性付与性能に優れた塩にすることができる。

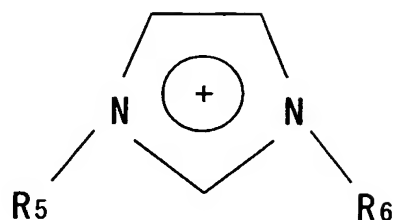
【0033】

【化4】



【0034】

## 【化5】



## 【0035】

具体的には、上記陰イオンを備えた塩としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_3\text{CLi}$ 等が挙げられる。なお、上記陰イオンを備えた塩は、ポリマー組成物中に均一に分散していることが好ましい。特に、ビス(フルオロアルキルスルホニル)イミドの金属塩、中でも、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウムは、後述の実施例に示すように、シアン基を有するポリマーに直接添加することにより、物性への影響を抑えながらにして電気抵抗値を低下出来るため、より好ましい。また、コストもあまり上昇させずに低電気抵抗値を実現出来る。

## 【0036】

上記シアン基を有するポリマーとしては、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、アクリロニトリルブタジエンゴムの水素化物、カルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンイソプレン共重合体ゴム(NBIR)、液状ニトリルゴム、及びこれらのラテックスからなる群から



選ばれる一種以上が好ましい。これは、これらのポリマーが既に量産化されており、容易かつ安価に入手することができるという理由による。

#### 【0037】

特に、従来、低ニトリル量のNBR類の抵抗値は下げにくかったが、上記陰イオンを備えた塩を配合することにより低ニトリル量のNBR類の電気抵抗値を効果的に下げることが出来る。低ニトリル量のNBR類はTgが低いため、粘弾性や電気抵抗値の環境依存性が小さく、室温付近では非常に良好な特性を示す。低ニトリルのNBR類は、中高ニトリルや高ニトリルのNBR類に比べて分子の運動性の温度依存を実用領域で小さくできるため、電気抵抗値の環境依存性を小さくできる。

よって、上記シアン基を有するポリマーは、アクリロニトリル含有量の中心値が24重量%以下の低ニトリルタイプであることが好ましい。

#### 【0038】

シアン基を有するポリマー以外に、その他のポリマー成分を配合しても良いが、シアン基を有するポリマーは、全ポリマー成分の20重量%以上、さらには30重量%以上であることが好ましい。これは、20重量%より小さいと十分に低い抵抗値が得られないという問題があるためである。

#### 【0039】

上記陰イオンを備えた塩は、シアン基を有するポリマーとのマスターバッチとして配合されていることが好ましい。これにより、体積抵抗率をより均一化することができる。

上記陰イオンを備えた塩は、ごく少量の添加で抵抗値を下げられることから、必要な量をそのままポリマー成分に直接加えると、目的とする濃度からのずれが生じる場合がある。このため、目標とする抵抗値からずれてしまったり、塩の濃度や電気抵抗値の均一性に問題が生じたりする恐れがあるためである。

#### 【0040】

マスターバッチは、シアン基を有するポリマーと、上記陰イオンを備えた塩との両者だけを混練して作製することもできるが、ステアリン酸等の加工助剤や、最終組成物に含まれるものと同じの各種フィラーを加えると、混練加工性を大き

く改善できるので好ましい。

また、上記陰イオンを備えた塩は、吸湿しやすいものが多く、密閉式混練機等の壁面に付着して作業しにくい場合がある。しかし、マスターバッチとすると、密閉式混練機等の壁面に付着することなく、加工性を向上することができ、作業効率も向上することが出来る。

#### 【0041】

具体的には、マスターバッチ中の、上記陰イオンを備えた塩の含量は1重量%以上40重量%以下であることが好ましい。

上記範囲としているのは、上記範囲より小さいと計量時の誤差等によりマスターバッチ中の塩の濃度が目標とする濃度からずれてしまったり、マスターバッチ中で塩濃度の不均一な部分が生じてしまう恐れがあるためである。一方、上記範囲より大きいと塩が多すぎるため、ポリマー中に均一に分散させるにくくなるためである。

なお、より好ましくは2重量%以上30重量%以下、さらに好ましくは5重量%以上15重量%以下である。

#### 【0042】

アクリロニトリルブタジエンゴムは、液状アクリロニトリルブタジエンゴムを含有していることが好ましい。

このように液状アクリロニトリルブタジエンゴムを含有したアクリロニトリルブタジエンゴムを用いると、ポリマー鎖が動きやすいため、加工性にも優れ、かつ、イオンの輸送効率も高くなるので体積抵抗率も低くなる。また、押し出し性が良好であるために、しわが無く良好な表面状態を持った導電性ローラや導電性ベルトを得ることができる。

#### 【0043】

更に、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）としては、高分子量NBRと液状NBRの混合物が、感光体汚染を防ぎ、かつポリマー組成物の物性を良好に保つことができるので、特に好適に用いられる。具体的には、日本ゼオン社製ニッポールDN223（商品名）が挙げられる。

#### 【0044】

その他のポリマー成分としては、ジエン系ゴム等を主とする他のゴム成分、各種熱可塑性樹脂或いは／及び、熱可塑性エラストマー等を用いることができる。

例えば、本発明のポリマー組成物は、硫黄系の加硫剤と加硫促進剤、或いは、過酸化剤架橋剤を用いることにより、ジエン系ゴムを主とする他のゴムと共架橋して用いることも出来る。

また、シアン基を有するポリマーと、各種熱可塑性樹脂或いは／及び、熱可塑性エラストマーとともに混練しながら、架橋剤、促進剤、架橋助剤等を添加することにより、シアン基を有するポリマーを動的に架橋し熱可塑性エラストマー組成物としてもよい。この場合、マトリックス樹脂としては、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、或いは、熱可塑性ポリウレタン等が好適に用いられる。

#### 【0045】

本発明の導電性ポリマー組成物には、電子導電性充填剤を、イオン導電性を完全に損なわない範囲で添加しても良い。この場合の電子導電性充填剤としては、カーボンブラックや導電性亜鉛華等、従来公知のものをを用いることが出来る。

#### 【0046】

本発明の導電性ポリマー組成物に、陰イオン吸着剤等を配合して、上記陰イオンを備えた塩から生じるイオンの一部をシングルイオン化し、導電性の安定や、少量添加時の導電性向上を図ることができる。0.5%以上がシングルイオン化されていると、より好ましい。これにより、さらに安定した導電化、及び、より少量の塩の添加でより低い電気抵抗値を得ることが出来る。さらに好ましくは、1%以上20%以下シングルイオン化されているのが良い。陰イオン吸着剤としては、MgとAlを主成分とする合成ハイドロタルサイト、Mg-Al系、Sb系やCa系等の無機イオン交換体、アニオンを連鎖中に固定するイオン席を有する（共）重合体等の公知の化合物が挙げられる。これらの陰イオン吸着剤の具体例としては、協和化学工業（株）製、キョーワード2000、キョーワード1000等の合成ハイドロタルサイトや日本錬水（株）製、ダイアノンDCA11等のアニオン交換性イオン交換樹脂等がある。

なお、シングルイオン化とは、イオン吸着剤により、上記陰イオンを備えた塩が解離して生じる陽イオンまたは陰イオンのうち的一方を吸着して、他方のイオ

ンが単独で系中を比較的自由に動けるようにすることを指す。

#### 【0047】

加硫系としては、低電気抵抗と低汚染性とを両立できるので、硫黄加硫系が適している。促進剤の種類としては、ジベンゾチアジルスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィドを組み合わせていることが好ましい。なおジベンゾチアジルスルフィドのかわりに2-メルカプトベンゾチアゾール等を用いてもよい。硫黄等の加硫剤は、全ポリマー成分100重量部に対して0.2重量部以上10重量部以下、より好ましくは0.5重量部以上5重量部以下、さらに好ましくは1重量部以上3重量部以下添加すると良い。

また、加硫促進剤は、全ポリマー成分100重量部に対して0.5重量部以上8重量部以下、より好ましくは1重量部以上5重量部以下、さらに好ましくは2重量部以上4重量部以下添加すると良い。

#### 【0048】

また、本発明の導電性ポリマー組成物を、導電性ローラや導電性ベルトに用いる場合には、特に、23℃相対湿度55%（常温常湿条件）あるいは10℃相対湿度15%（低温低湿条件）の恒温恒湿条件下、印加電圧500Vのもとで測定したJIS K6911に記載の体積抵抗率が好ましくは $10^{9.5} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下、より好ましくは $10^{9.0} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下、さらに好ましくは $10^{8.5} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下であることが好ましい。これは、 $10^{9.5} [\Omega \cdot \text{cm}]$ より大きいと、ローラやベルトとした際に、転写や帯電、トナー供給等の効率が低下し実用に適さなくなるという問題があるためである。導電付与されていない場合、あるいは従来の方法により導電付与した場合に、低温低湿条件下では抵抗値が高くなりやすいので注意を要する。体積抵抗率はできるだけ小さい方が良いが、下限値としては、 $10^{5.0} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 程度とされる。なお、他の工業製品に適用して帯電防止効果が必要とされる場合でも、上記の数値を基準に体積抵抗率はできるだけ低い方が良い。

#### 【0049】

加硫は通常の方法によって行うことができ、たとえば水蒸気加圧下の加硫缶中で加硫しても、あるいは、プレス加硫によって加硫しても良く、必要に応じて二

次加硫を行っても良い。また、可能な配合については、連続加硫による方法を行っても良い。

また、過酸化物加硫系により加硫することも可能であり、二次加硫と組み合わせることにより、感光体汚染を抑制することができる。なお、電子写真機構に用いられる導電性ローラや導電性ベルトに用いる場合、感光体汚染と圧縮永久歪みを低減させるため、なるべく十分な加硫量を得られるように条件を設定した方が望ましい。

#### 【0050】

また、本発明は、上記陰イオンを備えた塩の含量が、上記規定割合のマスターバッチを作製し、

上記マスターバッチを用いて、上記陰イオンを備えた塩の含量が、全ポリマー成分の重量に対して上記規定割合となる導電性ポリマー組成物を製造することを特徴とする導電性ポリマー組成物の製造方法を提供している。

#### 【0051】

具体的には、シアン基を有するポリマーを含有し、上記陰イオンを備えた塩の含量が1重量%以上40重量%以下であるマスターバッチを作製し、該マスターバッチを用いて、上記陰イオンを備えた塩の含量が、全ポリマー成分100重量部に対し、0.01重量部以上20重量部以下である導電性ポリマー組成物を製造するのが好ましい。

#### 【0052】

これにより、上記陰イオンを備えた塩がポリマー中に、より均一に分散された導電性ポリマー組成物を製造することができる。また、上述したように目標とする抵抗値からずれてしまうことを防ぐことができる。さらに、マスターバッチ化することにより、混練時における塩の取り扱いを容易にすると共に、塩の吸湿を抑制し、保管を容易にすることができ、非常に好ましい。

#### 【0053】

本発明の導電性ポリマー組成物は、シアン基を有するポリマー、上記陰イオンを備えた塩を含むマスターバッチ、さらに、加硫剤、及び必要に応じて配合する各種配合剤（加硫促進剤、充填剤、老化防止剤等）を配合し、これらを熔融混練

している。溶融混練は通常の方法によって行うことができる。例えば、オープンロール、密閉式混練機等の公知のゴム混練機を用いて20℃～130℃で2～10分程度、混練している。尚、作業時の安全を確保する点と、大量に混練して効率化をする点とから、密閉式混練機を主として用いる方が好ましい。その後、140℃～170℃で加硫している。なお、上記陰イオンを備えた塩は、マスターバッチとせずに配合して混練しても良い。

#### 【0054】

本発明の導電性ポリマー組成物を用いて、導電性ローラおよび導電性ベルトを成形している。本発明の導電性ポリマー組成物は低い体積抵抗率を有し、かつ低硬度である点、及び感光体汚染、ブルーム、ブリードがない点で優れているので、これを用いた導電性ローラにおいては、転写ローラや帯電ローラ、トナー供給ローラや現像ローラ等に、特に好適に用いられる。

#### 【0055】

導電性ローラは、常法により作製でき、例えば、本発明の導電性ポリマー組成物（混練物）を単軸押出機でチューブ状に予備成形し、この予備成形品を160℃、10～70分加硫したのち、芯金を挿入、接着し表面を研磨した後、所要寸法にカットしてローラとする等の従来公知の種々の方法を用いることができる。加硫時間は、加硫試験用レオメータ（例：キュラストメータ）により最適加硫時間を求めて決めるとよい。また、加硫温度は必要に応じて上記温度に上下して定めてもよい。

#### 【0056】

また、導電性ベルトは、本発明の導電性ポリマー組成物（混練物）を、押出成形機によりベルト状に押し出して成形した後、マンドレル（加硫芯）にはめ込んだ状態で160℃、10～70分加硫を行って、ベルト本体を作製する等の従来公知の種々の方法を用いることができる。加硫温度は必要に応じて上記温度に上下して定めてもよい。導電性ベルトは必要に応じて、フッ素系やウレタン系等のコーティング剤等を用いて、その表面にコート層を設けても良く、転写ベルトや搬送ベルト、中間転写ベルト等として好適に用いることができる。

#### 【0057】

さらに、本発明の導電性ポリマー組成物を用いて成形され、靴底、接着剤、燃料ホース・耐油ホース等のホース、オイルシール、パッキング、ガスケット、ダイヤフラム、繊維加工用・紡績用ロール、手袋、印刷用ロール・印刷用ブランケット等として用いられることを特徴とするゴム製品を提供している。本発明の導電性ポリマー組成物は、標準条件（常温常湿条件）下だけでなく、低温低湿条件下でも、十分な導電性を持つため、かかる条件で帯電防止効果を持ち、よって、静電気による問題が起こりにくいため、上記のようなゴム製品に好適に用いることができる。

#### 【0058】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面を参照して説明する。

本発明の第1実施形態の導電性ポリマー組成物は、シアン基を有するポリマーと、架橋によって固定化されず分子量が1万以下である低分子量ポリエーテル含有化合物や低分子量極性化合物等の媒体を介さずに添加された上記化学式1，化学式2，化学式3（化1、化2、化3）から選択される少なくとも1種の陰イオンを備えた塩0.01重量部以上20重量部以下とを含む導電性ポリマー組成物である。

#### 【0059】

詳細には、シアン基を有するポリマーとしては、低ニトリルタイプのアクリロニトリルブタジエンゴム100重量部を使用し、他のポリマー成分は配合せず、上記陰イオンを備えた塩としては、ビス（フルオロアルキルスルホニル）イミドの陰イオンを備えた塩であるビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムを1重量部用いている。

#### 【0060】

さらに、アクリロニトリルブタジエンゴム100重量部に対して、加硫剤（硫黄）を1.5重量部、加硫促進剤1（ジベンゾチアジルスルフィド）を1.5重量部、加硫促進剤2（テトラメチルチウラムモノスルフィド）を0.5重量部、無機充填剤（軽質炭酸カルシウム）を20重量部、酸化亜鉛を5重量部、ステアリン酸を1重量部の割合で配合している。

**【0061】**

また、上記陰イオンを備えた塩は、アクリロニトリルブタジエンゴムとのマスターバッチとして配合されている。マスターバッチ中の上記陰イオンを備えた塩の含量は10重量%とし、このマスターバッチを用いて、所望の塩濃度（本実施形態では、全ポリマー成分100重量部に対して1重量部）をもつ第1実施形態の導電性ポリマー組成物を得ている。

**【0062】**

即ち、アクリロニトリルブタジエンゴムと、マスターバッチと、加硫剤、加硫促進剤、充填剤、酸化亜鉛及びステアリン酸を配合し、密閉式混練機等の公知のゴム混練装置を用いて熔融混練し、加硫している。これにより、導電性ローラ、導電性ベルト、その他、上記ゴム製品等に用いることができる。

**【0063】**

具体的には、上記熔融混練を行った混練物を単軸押出機でチューブ状に予備成形し、この予備成形品を160℃、10～70分加硫する。その後、ホットメルト接着剤を塗布した芯金を挿入し、加熱により接着する。そして、芯金が挿入された製品のゴム部分の表面を研磨した後、所要寸法にカットして、転写用の導電性ローラとしている。図1に示すように、転写用の導電性ローラ1は、略円筒形状であり、その内周には軸芯2が挿入されている。

**【0064】**

これにより、体積抵抗率が適度に低く、ブリード或いはブルーム及び感光体汚染もなく、圧縮永久ひずみ及び硬度も低いため、寸法安定性、耐久性に優れた導電性ローラを得ることができる。

**【0065】**

なお、本実施形態においては、転写用ローラとして上記導電性ポリマー組成物より導電性ローラを作製したが、帯電ローラ、現像ローラ、トナー供給ローラ等として用いられる導電性ローラを作製することもできる。また、導電性ポリマー組成物に種々の発泡剤を配合して発泡ロール等として用いてもよい。

**【0066】**

また、図2に示すように、導電性ポリマー組成物より転写ベルト等の導電性ベ



ルト 3 を作製している。導電性ベルト 3 は、2 個以上のプーリー 4 によって張架状態とされ、回転移動する導電性ベルト 3 の上側の直線状部分 5 に紙等のシート材 6 やトナー像を担持して搬送するものであり、また場合によってはトナー等を感光体から紙へ転写したりするものである。

#### 【0067】

図 3 は、本発明の導電性ポリマー組成物を用いた靴底 10 を備えた靴 11 を示す。図 3 に示すように、靴底 10 は、靴 11 の底面の形状と同形状のシート状とされ、靴 11 と地面との接触面全面に渡って配置されている。なお、靴底は、靴の底面の少なくとも一部に配置されていれば良い。加硫成形方法としては、一般にプレス成形あるいはゴム用の射出成形機での成形によることが多いが、その他の方法を用いても良い。また、塩化ビニル (PVC) を配合したり、市販の NBR/PVC ブレンドを用いたりすると耐候性が改善され、より好ましい。

#### 【0068】

また、本発明の導電性ポリマー組成物を用いて接着剤とすることもできる。接着剤とするために、ケトン系 (例えば、アセトン等) あるいはエステル系 (例えば DOP 等) の溶剤にポリマー組成物を溶解させ、さらに必要に応じてフェノール樹脂や老化防止剤、充填剤等を追加し、溶液形の接着剤とする方法や、ラテックスに界面活性剤や加硫剤、老化防止剤、充填剤等を加えて水系の接着剤とする方法等があり、このような方法によりゴム系接着剤の一種であるニトリルゴム系接着剤等とすることができる。

#### 【0069】

図 4 は、本発明の導電性ポリマー組成物を用いたホース 15 を示す。具体的には、図 4 に示すように、複層構造としたホース 15 の最内層 15A として、本発明の導電性ポリマー組成物を用いており、自動車用等の各種燃料ホース、耐油ホース等として好適に用いることができる。その他、耐酸、耐アルカリ用ホース等として、種々の形態で用いることができる。上記靴底と同様、PVC を配合したり、市販の NBR/PVC ブレンドを用いたりすると耐候性が改善され、より好ましい。また、耐油性、耐燃料透過性、耐薬品性を確保するため、シアン基を有するポリマーとしては、中高ニトリルあるいは高ニトリル、極高ニトリルタイプ

の NBR を用いるのが好ましい。

#### 【0070】

図 5 は、本発明の導電性ポリマー組成物を用いたオイルシールを示す。オイルシールは円環状の O リング 20 としている。オイルシールは各種産業機械の回転部分に主に使用され、内部からの潤滑油等の液体漏れを防ぐために用いられる。また、O リング 20 と同様に、円環状とし密閉性を高めるパッキングとして用いることもできる。形状や大きさ等は、適宜設定することができる。上記と同様、耐候性を改善するために PVC 等をブレンドすると好ましい。また、耐油性を確保するため、シアン基を有するポリマーとしては、中高ニトリル、高ニトリル、極高ニトリルタイプの NBR を用いることが好ましい。

#### 【0071】

図 6 (A) は、本発明の導電性ポリマー組成物を用いたガスケット 25 を示す。ガスケット 25 は、円環状の薄板とされ、高温高圧下、低温低圧下等で使用される各機器の接合部等においてシールとして用いられる。また、図 6 (B) は、本発明の導電性ポリマー組成物を用いたダイヤフラム 26 を示す。ダイヤフラム 26 は略円盤状とされ、自動車や制御装置、家庭用器具や家電製品等に使用される。

#### 【0072】

その他、本発明の導電性ポリマー組成物を用いて繊維加工用・紡績用ロール、手袋、印刷用ロール・印刷用ブランケット等とすることもできる。

#### 【0073】

上記実施形態以外にも、シアン基を有するポリマーとして、アクリロニトリルブタジエンゴムの水素化物、カルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンイソプレン共重合体ゴム (NBIR)、液状ニトリルゴム、及びこれらのラテックスからなる群から選ばれる一種以上を用いることができる、また、中高、高、極高ニトリルタイプであっても良い。なお、他のポリマー成分を含んでも良い。

#### 【0074】

上記陰イオンを備えた塩としては、トリス (フルオロアルキルスルホニル) メ

チドイオンあるいはフルオロアルキルスルホン酸のイオン等の陰イオンを備えた塩を用いても良く、複数種を混合しても良い。また、上記陰イオンを備えた塩は、マスターバッチとせず、他の成分と直接配合しても良い。

#### 【0075】

以下、本発明の実施例、比較例について詳述する。

実施例1～11、比較例1～6について各々下記の表1及び表2に記載の配合からなる材料を用い、以下の様に導電性ポリマー組成物を用いた導電性ローラ、物性評価用のスラブシート、或いは、硬度測定等に用いる試験片を作製した。

#### 【0076】

実施例及び比較例の各導電性ポリマー組成物は、密閉式混練機により、各々下記の表1及び表2に示す配合量で混練した。

但し、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドリチウム、過塩素酸の第四級アンモニウム塩A-902については、各々アクリロニトリルブタジエンゴムと先に混ぜて塩濃度が10重量%となるマスターバッチを作製し、これらのマスターバッチを各々用いて導電性ポリマー組成物を作製した。ただし、配合量が2重量部を越える場合は、マスターバッチを用いずに、そのまま最終的に必要な重量の塩を添加する方法で導電性ポリマー組成物を作製した。なお、マスターバッチにはマスターバッチ中のゴム100重量部に対して1重量部のステアリン酸と20重量部の軽質炭酸カルシウムも同時に配合した。これにより、塩の配合時に良好な加工性を確保できた。マスターバッチと他の配合剤及び残りのNBRを混練する際にはマスターバッチ中のステアリン酸と軽質炭酸カルシウムの量を差し引いて全体として表1や表2に記載の組成物となるようにした。なお、実施例11においては、陰イオン吸着剤もマスターバッチ中に必要な全ての量を配合しておき、それを用いて表1に記載の組成の導電性ポリマー組成物を得た。この他、ステアリン酸と軽質炭酸カルシウムの配合については上記と同様にした。

#### 【0077】

混練機からリボン取りした導電性ポリマー組成物を、60mmφの押し出し機に

投入し中空チューブ状に押し出した。この生ゴムチューブを適切な長さにカットした後、必要な時間、一定の温度で加硫することにより加硫ゴムチューブが得られる。実施例、比較例においては、加硫温度は160℃、加硫時間は10～70分とした。加硫条件はキュラストメーターの  $t_{95}$  [分] のデータを参考に適宜調整した。

#### 【0078】

ヒューレットパッカード社製プリンタ Laser Jet 4050 に搭載されている転写ローラのものと同じ形状のシャフトを用意し、それにホットメルト接着剤を塗布した後、先に得られた加硫ゴムチューブに挿入し、加熱し接着した後、表面を研磨して目標寸法に仕上げた。このローラの寸法は、外径: 14 mm  $\phi$  , 内径(シャフト径): 6 mm  $\phi$  , 軸方向のゴム長さ: 218 mm であり、上述したヒューレットパッカード社製プリンタ Laser Jet 4050 に搭載されている転写ローラと同一寸法である。

#### 【0079】

上記と平行して、混練機からリボン取りしたゴムをローラヘッド押出機により押し出してシート状に成形し、それを金型に仕込んで、160℃で最適時間プレス加硫し、物性評価用のスラブシート、硬度測定等に用いる試験片を作製した。

#### 【0080】

或いは、混練機からリボン取りした導電性ポリマー組成物を、押し出し機に投入し、エンドレスベルト状に押し出し成形した。次いで、加硫缶に入れて、160℃で10～70分加硫した。更に、ゴム厚みが  $0.50 \pm 0.05$  mm となるように表面を研磨して導電性ベルトを得た。

#### 【0081】

#### 【表1】

配合薬品	薬品詳細(薬品名(商品名)・メーカー)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
アクリロニトリルブタジエンゴム1	Nipol DN401LL 日本ゼオン㈱	100	100	100	100	100				100	100	100
アクリロニトリルブタジエンゴム2	Nipol DN223 日本ゼオン㈱						100	100	100			
無機充填剤1	軽質炭酸カルシウム 丸尾カルシウム㈱	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
酸化亜鉛	酸化亜鉛2種 三井金属㈱	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	4931 ユニケマオーストラリア	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ビス(トリブチルオキシホスホニル)メチルシラン		1	2	5	10	0.25	1	5	10			
トリブチルオキシホスホニルシラン										1		1
トリブチルオキシホスホニルメチルシラン										1		
陰イオン界面剤	キョーワード1000 協和化学工業㈱											0.2
加硫剤1	粉末硫黄 協和化学工業㈱	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤1	ノクセラーDM 大内新薬化学工業㈱	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤2	ノクセラーTS 大内新薬化学工業㈱	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
標準( )内には添加による増減ポイントを記載		43(-1)	42(-2)	44(±0)	43(-1)	43(-1)	33(-2)	32(-3)	34(-1)	43(-1)	44(±0)	44(±0)
体積抵抗率 $\log_{10} \rho_v [Q \cdot cm]$ 標準条件下		8.1	7.9	7.4	7.2	8.7	7.9	7.3	7.0	7.9	8.6	8.3
体積抵抗率 $\log_{10} \rho_v [Q \cdot cm]$ 低温低湿条件下		8.6	8.2	7.9	7.8	9.2	8.5	7.7	7.5	8.3	9.1	8.8
体積抵抗率 調湿保存性 $\Delta \log_{10} \rho_v [Q \cdot cm]$		0.7	0.5	0.5	0.7	0.9	0.9	0.6	0.7	0.6	0.9	0.9
透光体汚染		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ブリード/ブルーーム		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
塩素或いは臭素の含有量(wt.%)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

【0082】

【表2】

配合薬品	薬品詳細(薬品名・メーカー)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
アクリロニトリルブタジエンゴム1	Nipol DN401LL 日本ゼオン㈱	100		100	100	100	100
アクリロニトリルブタジエンゴム2	Nipol DN223 日本ゼオン㈱		100				
無機充填剤1	軽質炭酸カルシウム 丸尾カルシウム㈱	20	20	20	20	20	20
酸化亜鉛	酸化亜鉛2種 三井金属㈱	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	4931 ユニケマオー・ストリア	1	1	1	1	1	1
非塩素系顔料黒4系ニッケム塩	KP4729 花王㈱			10			
過硫酸アンモニウム塩	A-902 日本カーリット㈱				2		
高性能イオン導電性可塑剤							
加硫剤1	粉末硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤1	ノクセラーDM 大内新薬化学工業㈱	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤2	ノクセラーTS 大内新薬化学工業㈱	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬度		44(±0)	35(±0)	46(±2)	45(±1)	38(±6)	34(±10)
体積抵抗率 $\log_{10} \rho_v [\Omega \cdot \text{cm}]$ 標準条件下		10.1	9.5	9.2	9.1	7.8	7.5
体積抵抗率 $\log_{10} \rho_v [\Omega \cdot \text{cm}]$ 低湿度条件下		10.7	10.4	10.0	9.8	8.2	7.8
体積抵抗率 長期保存性 $\Delta \log_{10} \rho_v [\Omega \cdot \text{cm}]$		1.2	1.6	1.5	1.1	0.6	0.7
熱光体汚染		○	○	×	×	×	×
ブリード/ブルーム		無し	無し	ブリード	無し	ブリード	ブリード大
塩素酸いは臭素の含有量(wt.%)		0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00

【0083】

上記各表中の上段（加硫促進剤まで）の数値単位は重量部である。

また、上記各表中、アクリロニトリルブタジエンゴム1は、アクリロニトリル

含有量（中心値）18.0%の低ニトリルNBRであり、アクリロニトリルブタジエンゴム2は、アクリロニトリル含有量（中心値）31.5%の中高ニトリルNBRであり、高分子量NBRに、液状NBRを50phrの割合で添加したものである。

#### 【0084】

表1中、架橋によって固定化されない分子量1万以下の低分子量ポリエーテル含有化合物や低分子量極性化合物等の媒体を介さずに配合された上記陰イオンを備えた塩としては、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム： $(CF_3SO_2)_2NLi$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム： $(CF_3SO_3Li)$ ）、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドリチウム： $(CF_3SO_2)_3CLi$ ）を用いた。

#### 【0085】

なお、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムは、パーフルオロアルキルスルホニルハライドとN-トリメチルシリルパーフルオロアルキルスルホンイミドのアルカリ金属塩を反応させる方法等の従来公知の方法により合成したものをを用いた。

従来公知の方法としては、特公平1-38781号公報、特開平9-173856号公報、特許第3117369号公報、特開平11-209338号公報、特開2000-86617号公報、特開2001-139540号公報、特開2001-288193号公報等に記載の方法が挙げられる。

#### 【0086】

トリフルオロメタンスルホン酸リチウムは、アルキルスルホン酸を無水フッ化水素中に溶かし、電解を行うことでアルキル鎖の水素を全てフッ素に置換する電解フッ素化法等の従来公知の方法により合成したものをを用いた。

従来公知の方法としては、特開平5-339768号公報、特開2001-322975号公報等に記載の方法が挙げられる。

#### 【0087】

トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドリチウムは、メチルマグネシウムハライド（グリニャー試薬）とパーフルオロアルキルスルホニルハライドとの反応によりビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを一旦合成した後

、再び、上記グリニャー試薬及びパーフルオロアルキルスルホニルハライドと反応させてトリス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを合成し、更にアルカリ金属化合物と反応させる方法等の従来公知の方法により合成したものをを用いた。

従来公知の方法としては、米国特許第 5 5 5 4 6 6 4 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 1 9 6 9 2 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 2 6 3 9 2 号公報等に記載の方法が挙げられる。

#### 【0088】

また、表 2 中、非塩素系第四級アンモニウム塩としては、ハロゲン非含有第四級アンモニウム塩である KP-4 7 2 9（グルコノラクトンの塩）を用いた。過塩素酸の第四級アンモニウム塩としては、トリメチルアルキルアンモニウムパークロレート（商品名 A-902）を用いた。

#### 【0089】

加硫促進剤 1 はジベンゾチアジルスルフィド、加硫促進剤 2 はテトラメチルチウラムモノスルフィドとした。

#### 【0090】

（実施例 1 乃至実施例 11）

実施例 1～5 及び実施例 9，10，11 は、表 1 に示す様に、低ニトリル NBR 100 重量部に対して、架橋によって固定化されず分子量が 1 万以下である低分子量ポリエーテル含有化合物や低分子量極性化合物等の媒体を介さずに添加された上記陰イオンを備えた塩であるビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム又はトリフルオロメタンスルホン酸リチウム又はトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドリチウムを 0.25～10 重量部配合して得られた本発明の導電性ポリマー組成物である。なお実施例 11 には、さらに陰イオン吸着剤として合成ハイドロタルサイト（キョーワード 1000 協和化学工業（株）製）を配合した。

実施例 6～8 は、中高ニトリル NBR であり、高分子量 NBR に、液状 NBR を 50 phr の割合で添加したポリマー 100 重量部に対して、架橋によって固定化されず分子量が 1 万以下である低分子量ポリエーテル含有化合物や低分子量極性化合物等



の媒体を介さずに添加された上記陰イオンを備えた塩であるビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムを1～10重量部配合して得られた本発明の導電性ポリマー組成物である。

#### 【0091】

（比較例1乃至比較例6）

比較例1～6は表2に示される様に本発明の導電性ポリマー組成物ではない配合とした。すなわち、比較例1及び2は上記陰イオンを備えた塩を配合しなかった。また比較例3は上記陰イオンを備えた塩は配合せず、代わりに非塩素系第四級アンモニウム塩を配合しており、比較例4は、代わりに過塩素酸の第四級アンモニウム塩を配合した。比較例5、6は、上記陰イオンを備えた塩であるビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムを配合したが、低分子量極性化合物であるアジピン酸ジブトキシエトキシエチルを媒体として用いた。具体的には、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムをアジピン酸ジブトキシエトキシエチルに20重量%の濃度で溶解した高性能イオン導電性可塑剤を作製しそれを用いた。

#### 【0092】

上記のように作製した各実施例及び各比較例の導電性ポリマー組成物及びこの組成物から作製した導電性ローラやスラブシートや試験片を用いて以下の特性測定及び評価を行った。その結果は上記の表1及び表2の下段に示す。

#### 【0093】

〔硬度〕

上記で作製した硬度測定用ゴム試験片（30mm×50mm×10mmの直方体）を用いて、JIS K6253「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの固さ試験方法」の規定に従い、デュロメーター硬さ試験 タイプAで試験した。ソリッドの導電性ローラの場合、硬度は20度～50度が好ましい。

#### 【0094】

〔体積抵抗率及びその環境依存性〕

体積抵抗率の測定は、上記の様にして作製した130mm×130mm×2mmのスラブシートに対して、アドバンテストコーポレーション社製のデジタル超高抵抗微小

電流計R-8340Aを用いて、23℃相対湿度55%の恒温恒湿条件下で測定した。測定方法は、JIS K6911に記載の体積抵抗率の測定法に従った。測定時の印加電圧は500Vとした。表1、表2に、その常用対数値  $\log_{10} \rho_v [\Omega \cdot \text{cm}]$  を表示する。

#### 【0095】

また、上記の環境の他に、10℃相対湿度15%と、32.5℃相対湿度90%の恒温恒湿条件下でも、同様にして、体積抵抗率  $\log_{10} \rho_v$  を求め、 $\Delta \log_{10} \rho_v = \log_{10} \rho_v (10^\circ\text{C相対湿度15\%}) - \log_{10} \rho_v (32.5^\circ\text{C相対湿度90\%})$  の式に従い、環境依存性を算出した。

上記の標準条件での体積抵抗率の常用対数値  $\log_{10} \rho_v [\Omega \cdot \text{cm}]$  (23℃相対湿度55%) の他、低温低湿条件下の値  $\log_{10} \rho_v [\Omega \cdot \text{cm}]$  (10℃相対湿度15%)、環境依存性： $\Delta \log_{10} \rho_v = \log_{10} \rho_v (10^\circ\text{C相対湿度15\%}) - \log_{10} \rho_v (32.5^\circ\text{C相対湿度90\%})$  についても表1、表2に示す。

低温低湿条件下の体積抵抗率は  $10^{9.5} [\Omega \cdot \text{cm}]$  以下が好ましく、 $10^9 \cdot 0 [\Omega \cdot \text{cm}]$  以下がさらに好ましく、 $10^{8.5} [\Omega \cdot \text{cm}]$  以下であれば最も好ましい。

$\Delta \log_{10} \rho_v$  の値は 1.1 以下が好ましく、1.0 以下がより好ましい。また 0.8 以下であればさらに好ましい。

#### 【0096】

##### [感光体汚染試験]

ヒューレットパッカード社製のLaser Jet4050型レーザービームプリンターのカートリッジ(カートリッジタイプ C4127X)にセットされている感光体に、実施例・比較例の導電性ローラを押しつけた状態で、32.5℃、相対湿度90%の条件下で1週間保管する。その後、当該感光体と導電性ローラ(転写ローラ)を用いて上記プリンターにてハーフトーンの印刷を行い、印刷物に汚れが出るかどうかを次の基準で調査した。

○：印刷物を目で見える限り汚染なし

△：軽度の汚染(5枚以内の刷り込みにより、目で見えて判らない程度にまでとれる使用上問題ない汚染)

×：重度の汚染(5枚以上刷り込んでも、印刷物を目で見えて異常が判る汚染)

## 【0097】

[ブルーム/ブリード]

作製したスラブシートを常温常湿(23℃相対湿度55%)のもとで1週間放置した後に、ブリード或いはブルームを生じていないか、その表面を目視で確認した。

## 【0098】

[塩素あるいは臭素含有量]

実施例、比較例の各組成物について、その塩素あるいは臭素の含有量(wt.%)を計算により求めた。

## 【0099】

表1から分かるように、実施例1～実施例11の導電性ポリマー組成物は、体積抵抗率が標準条件下及び低温低湿条件下においても7.0～9.2と低く、環境依存性を示す $\Delta \log_{10} \rho_v = \log_{10} \rho_v (10^\circ\text{C 相対湿度 } 15\%) - \log_{10} \rho_v (32.5^\circ\text{C 相対湿度 } 90\%)$ の値も小さく、0.5～0.9であった。感光体汚染試験の評価は、全て○であり、感光体汚染が全くなかった。ブルーム/ブリードも全くなかった。硬度も32度～43度と低いが、塩等の添加による変化も少なく良好であった。

## 【0100】

このように、実施例1～実施例11は体積抵抗率が低く、その環境依存性も小さく、かつ、感光体汚染、ブルーム、ブリードがなくて、硬度も小さいが塩等の添加による変化も少ないという優れた特性を有していることが確認できた。

## 【0101】

また、実施例1～5及び実施例9, 10, 11においては、従来はその抵抗値が下げにくかった低ニトリル量のNBRを用いているのにもかかわらず、体積抵抗率を効果的に下げることができた。低ニトリル量のNBRはTgが低いため、粘弾性や電気抵抗値の環境依存性が小さく、室温付近では非常に良好な特性を示すので、実施例1～5及び実施例9, 10, 11はこの点でより優れていた。

## 【0102】

そして実施例6～8においては、液状アクリロニトリルブタジエンゴムを含有

したアクリロニトリルブタジエンゴムを用いているので、ポリマー鎖が動きやすいため、加工性にも優れ、かつ、イオンの輸送効率も高くなるので体積抵抗率も低くなり、押し出し性が良好であるために、しわが無くて良好な表面状態を持った導電性ローラや導電性ベルトを得ることができた点でより優れていた。さらに、実施例 6～8 においては、高分子量 NBR と液状 NBR の混合物を用いているので、感光体汚染を防ぎ、かつゴム組成物の物性を良好に保つことができるという特性を有する点でもより優れていた。

#### 【0103】

さらに、実施例 6～8 においては、通常は、その体積抵抗率の環境依存性が比較例 2 に示される様に大きくなってしまいう中高ニトリルタイプの NBR を用いているにも関わらず、本発明において用いられる上記化学式 1、化学式 2、化学式 3（化 1、化 2、化 3）から選択される少なくとも 1 種の陰イオンを備えた塩を用いることにより、物性や低汚染性を損なうことなく、かかる環境依存性を大きく改善出来ている点で非常に優れていた。

#### 【0104】

実施例 11 においては、さらに陰イオン吸着剤を配合して、上記陰イオンを備えた塩から生じるイオンの一部をシングリオン化し、導電性の安定や、少量添加時の導電性向上をはかっているため、陰イオン吸着剤を配合していない点のみが異なる実施例 10 と比較すると、体積抵抗率がより低い点でより優れていた。

#### 【0105】

そして、実施例 1, 2, 5, 6, 9～11 においては、上記陰イオンを備えた塩を塩濃度が 10 重量%となるマスターバッチとして用い、ステアリン酸等の加工助剤や、最終組成物に含まれるものと同じの各種フィラー（軽質炭酸カルシウム）を加えているので、混練加工性を大きく改善でき、塩を均一に混合でき、また、密閉式混練機を用いたので、作業時の安全を確保でき、大量に混練して効率的に製造することができた。

#### 【0106】

また、実施例 1～11 においては、塩素あるいは臭素を含有していないので、表 1 に示される様に塩素あるいは臭素の含有量が全て 0 であり、使用後の焼却等

の処理時における塩化水素、ダイオキシン等の有毒ガスや有害物質の発生の問題がなく、環境にやさしい点でも優れていた。

#### 【0107】

一方、表2に示すように、比較例1～4は、抵抗値が十分に下がっておらず、特に低温低湿条件下で抵抗値が十分に下がっていないため、この条件下での導電性能あるいは帯電防止能に問題があった。

比較例1は上記陰イオンを備えた塩を配合しない点以外は実施例1～5及び9～10と同じ配合である。比較例2は上記陰イオンを備えた塩を配合しない点以外は実施例6～8と同じ配合である。

#### 【0108】

さらに比較例3は上記陰イオンを備えた塩は配合せず、代わりに非塩素系第四級アンモニウム塩を配合した点以外は実施例1～5及び9～10と同じ配合であるがブリードが生じてしまい、感光体汚染の問題も生じた。低温低湿条件下での体積抵抗率も大きかった。

また比較例4は、上記陰イオンを備えた塩は配合せず、過塩素酸の第四級アンモニウム塩を配合した点以外は点以外は実施例1～5及び9～10と同じ配合であるが塩素を含有しているという問題があり、多少感光体汚染の問題も生じた。低温低湿条件下での体積抵抗率も大きかった。

#### 【0109】

比較例5、6は、抵抗値は十分に低下しているが、架橋によって固定化されず分子量が1万以下である低分子量極性化合物に相当するアジピン酸ジブトキシエトキシエチルを上記陰イオンを備えた塩の分散媒体として用いているため、ブリードの問題がある上に、感光体汚染も発生した。また、かかる分散媒体の使用により硬度も大きく低下した。

#### 【0110】

また、実施例及び比較例等のデータに基づいて、代表的な塩の添加量と、導電性ポリマー組成物の体積抵抗率の関係をグラフ化し、図7に示す。図7(A)は標準状態(23℃相対湿度55%)、図7(B)は低温低湿状態(10℃相対湿度15%)の値をグラフ化した。

## 【0111】

図7(A)に示される様に、比較例4の過塩素酸の第四級アンモニウム塩は少量で抵抗値を下げる事が可能であるが、その後下げ止まってしまう。また、比較例3の非塩素系第四級アンモニウム塩は抵抗値低下能力が小さく、大量に添加する必要がある上に、十分に下げることができない。

一方、実施例の塩は、図7(A)に示される様に、少量で抵抗値を下げる事が可能であり、かつ、さらに、かなり低い抵抗値まで下げることができる。また、図7(B)に示される様に、環境依存性も小さく、低温低湿条件下でも抵抗値を十分に下げることができる。

なお、図7(A)(B)のグラフにおいて、▲はビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム(実施例)、◆は非塩素系第四級アンモニウム塩K P 4729(比較例)、■は過塩素酸の第4級アンモニウム塩A-902(比較例)を指す。

## 【0112】

## 【発明の効果】

以上の説明より明らかなように、本発明によれば、シアン基を有するポリマーと、架橋によって固定化されず分子量が1万以下である低分子量ポリエーテル含有化合物や低分子量極性化合物からなる群から選択される媒体を介さずに配合された上記陰イオンを備えた塩とを含み、上記陰イオンを備えた塩の含量を、全ポリマー成分100重量部に対して0.01重量部以上20重量部以下としている。このため、体積抵抗率が低く、かつ硬度変化等の物性変化も小さく、感光体汚染、ブリードやブルームがないという、低電気抵抗と良好な機械的特性とが両立した導電性ポリマー組成物を得ることができる。

## 【0113】

特に、従来、低ニトリル含有量のNBR類の抵抗値は下げにくかったが本発明の導電性ポリマー組成物においては、上記陰イオンを備えた塩により低ニトリル含有量のNBR類の電気抵抗値を効果的に下げることが出来る。低ニトリル含有量のNBR類はTgが低いため、低ニトリル含有量のNBR類を用いると、粘弾性や電気抵抗値の環境依存性を低減でき、室温付近で非常に良好な特性を得ることができる。

## 【0114】

また、本発明の導電性ポリマー組成物の製造方法によれば、上記陰イオンを備えた塩が含まれるマスターバッチを作製してから、所望の塩濃度をもつ本発明のポリマー組成物を製造しているので、上記陰イオンを備えた塩を均一に配合することができ、導電性の偏りや目標とする抵抗値からのずれを防止することができる。また、加工性を改善し、量産性を向上することもできる。

## 【0115】

以上のように、本発明のポリマー組成物は、低電気抵抗値を実現し、物性変化もあまり伴わず、環境依存性が小さく低温低湿でも導電性を発揮すると共に、低温低湿条件下でも十分に帯電防止機能を発揮するため、導電性ローラ、導電性ベルト、鞋底、接着剤、燃料ホース、耐油ホース、オイルシール、パッキング、ガスケット、ダイヤフラム、繊維加工用・紡績用ロール、手袋、印刷用ロール・印刷用ブランケット等の各種工業製品に好適に使用することができる。

## 【0116】

また、特に体積抵抗率が低くて均一であり、耐久性や寸法安定性等の実用性に優れるため、本発明の導電性ポリマー組成物を用いたローラやベルトは、具体的には、転写ベルトや転写ローラ、帯電ローラ、現像ローラ、トナー供給ローラ、駆動ローラ等の導電性ローラ及び導電性ベルトとして非常に好適に使用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の導電性ローラの概略図である。

【図2】 本発明の導電性ベルトの概略図である。

【図3】 本発明の導電性ポリマー組成物を用いた鞋底を示す図である。

【図4】 本発明の導電性ポリマー組成物を用いたホースを示す図である。

【図5】 本発明の導電性ポリマー組成物を用いたオイルシールを示す図である。

【図6】 (A) (B) 本発明の導電性ポリマー組成物を用いたガスケット、ダイヤフラムを示す図である。

【図7】 (A) は標準条件下における体積抵抗率と塩添加量との関係を表

すグラフであり、(B)は低温低湿条件下における体積抵抗率と塩添加量との関係を表すグラフである。

【符号の説明】

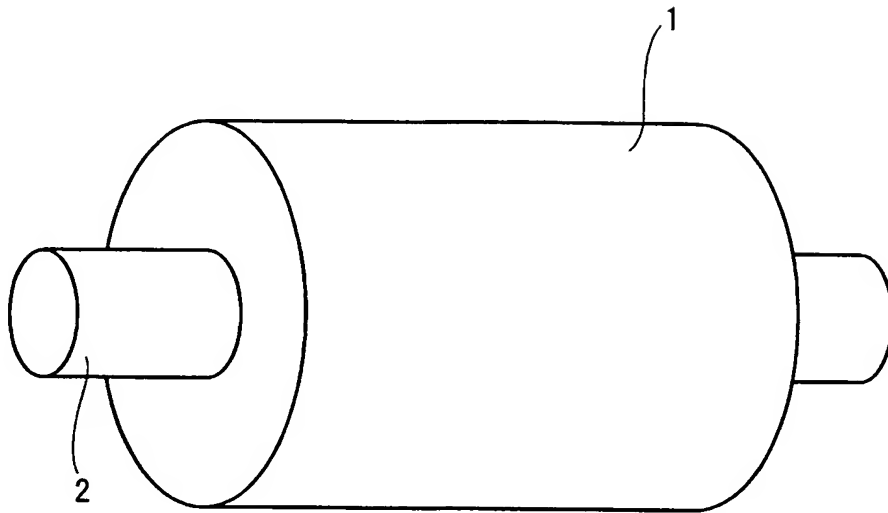
- 1 導電性ローラ
- 2 軸芯
- 3 導電性ベルト
- 4 プーリー
- 5 直線状部分
- 6 シート材
- 10 靴底
- 15 ホース
- 20 Oリング
- 25 ガスケット
- 26 ダイヤフラム



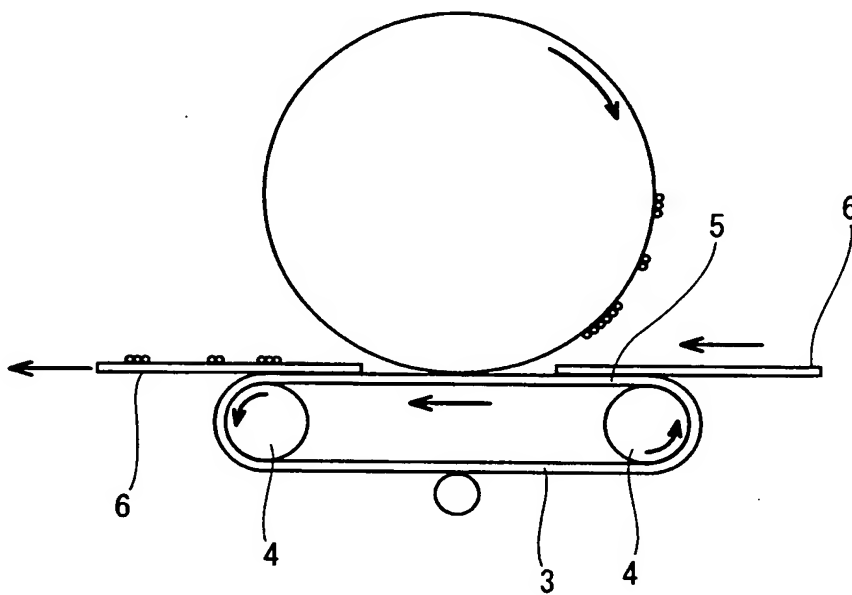
【書類名】

図面

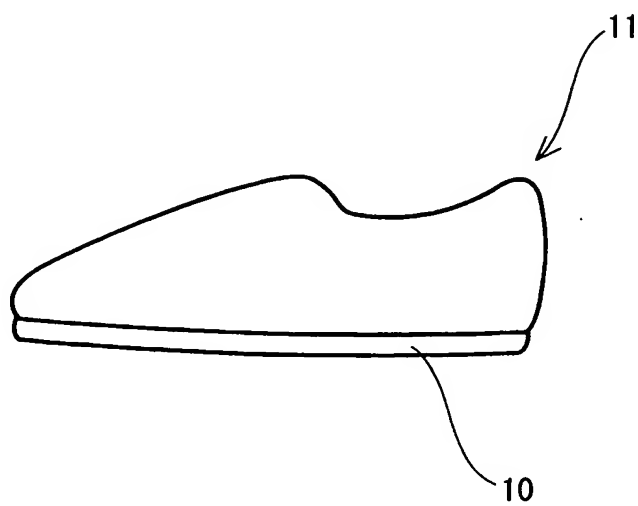
【図 1】



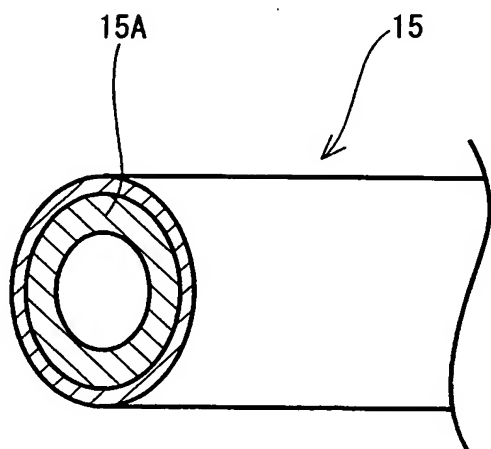
【図 2】



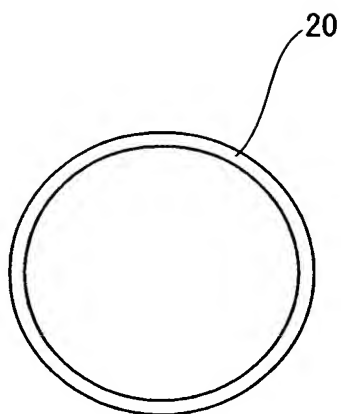
【図 3】



【図 4】

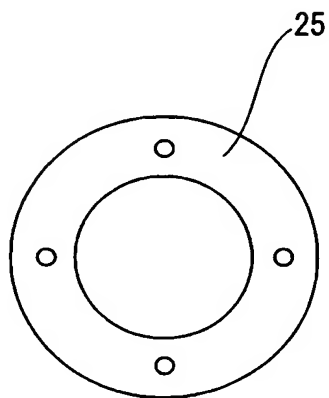


【図 5】

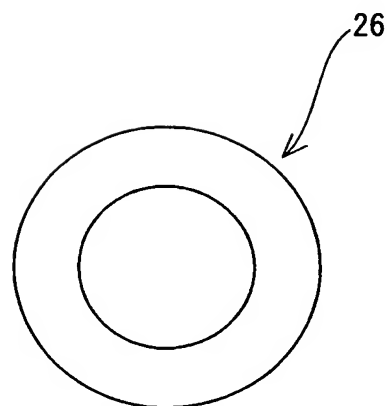


【図 6】

( A )

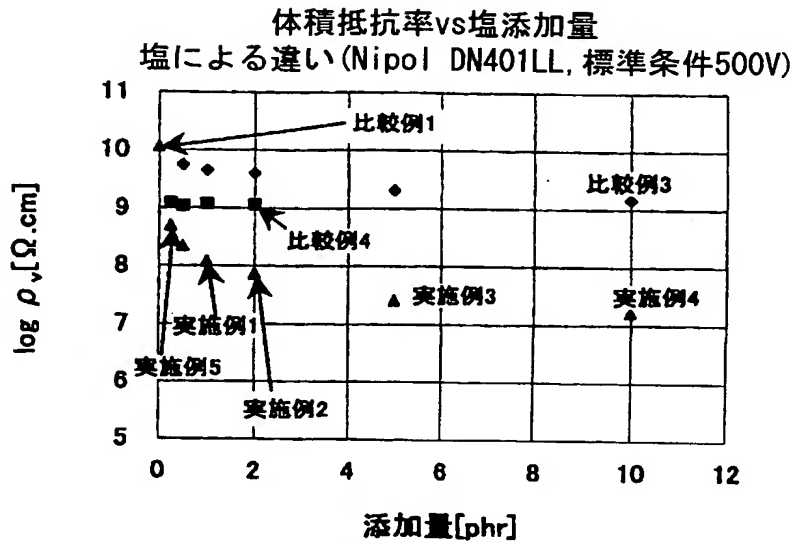


( B )

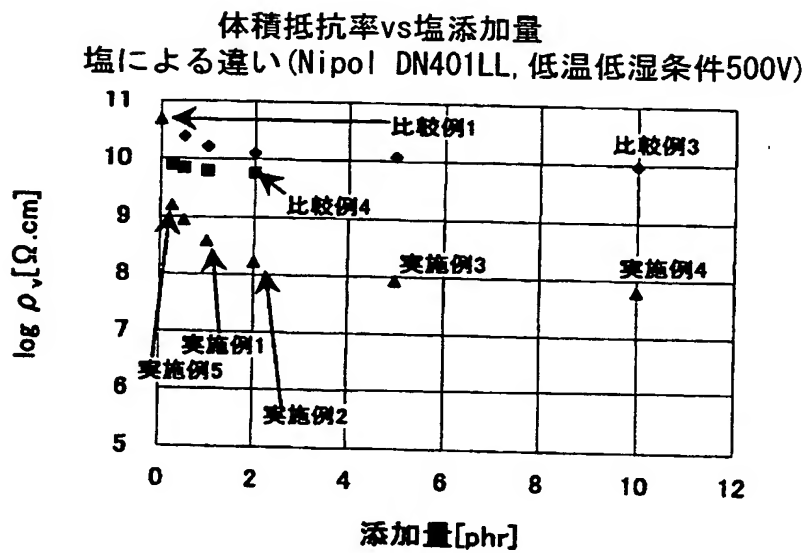


【図 7】

( A )



( B )



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 物性の低下、ブリードやブルーム、移行汚染等の問題を生じることなく、導電性ゴムローラ、ベルト等に用いられる導電性ポリマー組成物の体積抵抗率を、標準条件下及び低温低湿条件下の両条件下において低くする。

【解決手段】 シアン基を有するポリマーと、架橋によって固定化されず分子量が1万以下である低分子量ポリエーテル含有化合物や低分子量極性化合物からなる群から選択される媒体を介さずに配合された化学式1，化学式2，化学式3から選択される少なくとも1種の陰イオンを備えた塩とを含み、上記陰イオンを備えた塩の含量が、全ポリマー成分100重量部に対して0.01重量部以上20重量部以下である導電性ポリマー組成物により導電性ローラ1や導電性ベルト等を作製する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 3 8 1 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 2 3 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号

氏 名

住友ゴム工業株式会社

特願 2003-038168

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[398033921]

1. 変更年月日

1998年 4月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府泉北郡忠岡町忠岡北3丁目10番6号

氏 名

三光化学工業株式会社